

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-114487

(43)Date of publication of application : 07.05.1993

(51)Int.Cl.

H05B 33/22
C09K 11/00
C09K 11/06
H05B 33/14

(21)Application number : 03-248122

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 27.09.1991

(72)Inventor : NABETA OSAMU
KOSHO NOBORU

(30)Priority

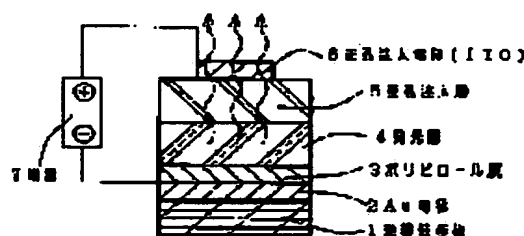
Priority number : 03211197 Priority date : 23.08.1991 Priority country : JP

(54) ORGANIC THIN FILM ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the reliability of an organic thin film electroluminescent element by providing a pair of charge injection electrodes, and a charge injection and luminous layers sandwiched with the electrodes, and forming the charge injection electrode with an electron injection conductive polymeric film laminated on a conductive film.

CONSTITUTION: An Au electrode 2 is formed on an insulation substrate 1. This Au coated substrate 1 is used as an anode, and a polypyrrole film 3 is formed on the electrode 2, using an electrolyte of LiClO_4 and pyrrole monomer dissolved in acetolyl and cathode, thereby preparing an electron injection electrode. Then, the substrate 1 is set in a resistance heating deposition device, and a luminous layer and a hole injection layer 5 are formed in order. The layer 5 is formed, using a hole injection substance expressed by a specific formula, while the layer 4 is formed, using a luminous substance expressed by a specific formula. Finally, a hole injection transparent electrode 6 is formed with a deposition method. As a result, a lamination film of Au and polypyrrole functions simply as an electron injection electrode, and an element is caused to be luminous at the upper side thereof as shown by an arrow.



LEGAL STATUS

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-114487

(43)公開日 平成5年(1993)5月7日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

H 0 5 B 33/22

C 0 9 K 11/00

11/06

H 0 5 B 33/14

F 6917-4H

Z 6917-4H

審査請求 未請求 請求項の数4(全 9 頁)

(21)出願番号 特願平3-248122

(22)出願日 平成3年(1991)9月27日

(31)優先権主張番号 特願平3-211197

(32)優先日 平3(1991)8月23日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72)発明者 鍋田 修

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72)発明者 古庄 昇

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

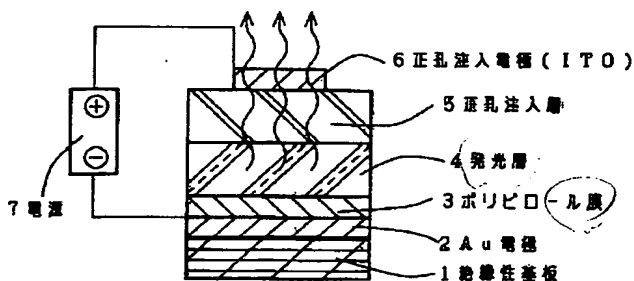
(74)代理人 弁理士 山口 巖

(54)【発明の名称】 有機薄膜発光素子

(57)【要約】

【目的】発光特性と信頼性に優れる有機薄膜発光素子を得る。

【構成】正孔注入電極と電子注入電極からなる一対の電荷注入電極と、その間に挟まれた電荷注入層および発光層とを有し、電荷注入層は正孔注入層と電子注入層のうちの少なくとも正孔注入層からなり発光層に電荷を注入するものであり、発光層は有機物質からなり注入された電荷を再結合して所定の波長の発光を行うものであり、電荷注入電極は電荷を電荷注入層又は発光層に注入するものであり、この際電子注入電極は導電膜上に電子注入性の導電性高分子膜が積層されたものである。



【特許請求の範囲】

【請求項1】正孔注入電極と電子注入電極からなる一対の電荷注入電極と、その間に挟まれた電荷注入層および発光層とを有し、

電荷注入層は正孔注入層と電子注入層のうちの少なくとも正孔注入層からなり発光層に電荷を注入するものであり、

発光層は有機物質からなり注入された電荷を再結合して所定の波長の発光を行うものであり、

電荷注入電極は電荷を電荷注入層又は発光層に注入するものであり、この際電子注入電極は導電膜上に電子注入性の導電性高分子膜が積層されたものであることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項2】請求項1記載の素子において、導電膜は透明膜であることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項3】請求項1記載の素子において、正孔注入電極が透明電極であることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【請求項4】請求項1記載の素子において、導電性高分子膜はポリピロールであることを特徴とする有機薄膜発光素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は有機薄膜発光素子の電子注入電極に係り、特に安定性に優れ発光効率に優れる電子注入電極の構成に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のブラウン管に代わるフラットディスプレイの需要の急増に伴い、各種表示素子の開発及び実用化が積極的に進められている。エレクトロルミネッセンス素子（以下EL素子とする）もこうしたニーズに即応するものであり、特に全固体の自発発光素子として、他のディスプレイにはない高解像度及び高視認性により注目を集めている。

【0003】現在、実用化されているものは、発光層にZnS/Mn系を用いた無機材料からなるEL素子である。しかるに、この種の無機EL素子は発光に必要な駆動電圧が200V程度と高いため駆動方法が複雑となり製造コストが高いといった問題点がある。また、青色発光の効率が低いため、フルカラー化が困難である。これに対して、有機材料を用いた薄膜発光素子は、発光に必要な駆動電圧が大幅に低減でき、かつ各種発光材料の添加によりフルカラー化の可能性をに持つことから、近年研究が活発化している。

【0004】特に、インジウムスズ酸化物（以下ITOと略する）からなる透明電極上に、正孔注入層と発光層を積層し、この上にMgとAgの合金（混合比10：1）を蒸着した構造において、発光物質にトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウムを、正孔注入物質に1, 1'-ビス（4-N, N-ジトリアミノフェニル）

シクロヘキサンを用いることにより、10V以下の直流電圧印加で1000cd/m²以上の輝度が得られたという報告がなされて以来開発に拍車がかけられた（App l. Phys. Lett. 51, 913, (1987)）。

【0005】この種の積層構造素子は、駆動用直流電源のプラス側をITO電極と、マイナス側をMg/Ag電極に接続することにより、該ITO電極から注入された正孔と該Mg/Agから注入された電子が発光層中で輻射再結合により発光するものと考えられており、特に正孔注入層の導入により、正孔の発光層への注入性が向上したため発光効率の大幅な改善がなされたものと推定されている。（以下、駆動電源のプラス側と接続し正孔の注入を行う電極を正孔注入電極、マイナス側と接続し、電子の注入を行う電極を電子注入電極と称する）。

【0006】現在、上記電荷注入層と発光層の積層をベースとした各種構造の素子が提案されている。その典型的な例を断面図を参照しながら説明する。

【0007】図5は従来の有機薄膜発光素子を示す断面図である。発光は図中の矢印に示す方向に進む。ガラス等の絶縁性透明基板1Aの上に、ITO、酸化スズ（SnO₂）等の透明導電膜からなる正孔注入電極6を形成し、次に正孔注入層5、発光層4と順次有機薄膜を成膜する。最後に電子注入電極9を蒸着にて形成する。なお該電子注入電極9用の材料としては、電子注入性の良好なMg系アロイが一般的に用いられている。

【0008】図6は、従来の異なる有機薄膜発光素子を示す断面図である。前図と成膜順序を逆にした構造である。すなわち、絶縁性基板1上にMg系アロイ等の電子注入電極9を蒸着し、次に発光層4、正孔注入層5と順次有機薄膜を成膜し、最後に正孔注入電極6であるITO等の透明電極を形成したものである。この構造では、図中の矢印で示した様に、発光は前図の場合と反対方向へ進む。

【0009】図7は従来のさらに異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。発光層中への電子注入性を向上させて、発光効率を向上させることを意図して提案された電子注入層を含む3層構造素子の例である。ガラス等の絶縁性透明基板1A上に、ITO等の透明導電膜からなる正孔注入電極6を形成し、正孔注入層5、発光層4さらに電子注入層8の3層を成膜する。最後に電子注入電極9としてMg系アロイを用いて蒸着する。図8は従来のさらに異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。前図と成膜順序を逆にした構造である。すなわち、絶縁性基板1上にMg系アロイ等の電子注入電極9を蒸着し、次に、電子注入層8、発光層4、正孔注入層5と順次有機薄膜を成膜し、最後に正孔注入電極6であるITO等の透明電極を形成したものである。

【0010】以上の他にもいくつかの構造についての提案がなされている。いずれにしても、現在のところ、以

下の3点が一般的に研究開発されている素子における特徴である。

①有機電荷注入層と有機発光層の少なくとも2層以上の積層構造である。

②発光光を取り出すための電極としてはITOまたはSnO₂の透明導電膜が用いられている。かつ該ITOまたはSnO₂電極は正孔注入電極である。

③電子注入電極にはMg系アロイが用いられる。

【0011】特に、②については、発光層からの発光を取り出すための電極には、Au、Pt等を数100Å形成した半透膜を用いることもあるが、透明性や成膜性において、ITOまたはSnO₂の透明導電膜におよばない。したがって、現在のところ該ITOまたはSnO₂が一般的に用いられている。

【0012】しかるに、ITOは正孔注入性は良好であるものの電子注入性には乏しいため、正孔注入電極にしか適用することが出来ない。一方③において、電子注入電極材料としては、各種金属が検討されているが、現在のところその理論的根拠については明確に説明されていないものの、Mgが最も電子注入性に優れていることから、広く用いられている。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらMgは酸化性が高く不安定であることから単独では電極として適用が難しく、Ag、In、Al等とのアロイ系が一般的に使用される。ところで、有機薄膜発光素子は低電圧駆動やフルカラー化の可能性等を強く示唆しているものの、性能面で解決しなければならない課題が多く残されている。特に1万時間程度の長時間駆動に伴う特性劣化の問題は乗り越えなければならないハードルである。この劣化原因についての詳細は現在不明であるが、電圧印加時に生じるジュール熱による有機膜自身または有機膜と電極界面の劣化が指摘されている。その他に、有機膜の膜厚が発光層と電荷注入層あわせて1μm以下と薄いため、有機膜形成時に発生するピンホール等の電氣的欠陥も問題となっており、成膜性の良好な有機材料の開発が必要である。さらに、電子注入電極としてMg系アロイ電極を用いることによる問題点も種々生じる。具体的には以下の通りである。

【0014】①Mg系アロイ電極において、Ag、In等をMgと混合してもなお充分には安定でなく、成膜後に電気抵抗が増大し、特性不良をおこすことがある。

②Mgは蒸気圧が非常に高いため、膜厚の正確なコントロールやMg系アロイにおける混合比の正確なコントロールが困難である。

【0015】したがって、Mgにかわる安定な電子注入電極として、各種材料が検討されてきたが、現在のところ有機膜への電子注入性においてMg系アロイを凌駕するものは得られていない。

【0016】本発明は、上述の点に鑑みてなされその目

的は電子注入層や発光層への電子注入性に優れる上、安定性が良く且つ製造容易な電子注入電極を開発することにより発光効率と信頼性に優れる有機薄膜発光素子を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】上述の目的は、この発明によれば正孔注入電極と電子注入電極からなる一対の電荷注入電極と、その間に挟まれた電荷注入層および発光層とを有し、電荷注入層は正孔注入層と電子注入層のうちの少なくとも正孔注入層からなり発光層に電荷を注入するものであり、発光層は有機物質からなり注入された電荷を再結合して所定の波長の発光を行うものであり、電荷注入電極は電荷を電荷注入層又は発光層に注入するものであり、この際電子注入電極は導電膜上に電子注入性の導電性高分子膜が積層されたものであるとすることにより達成される。導電膜としては金属膜やITO、SnO₂等の無機膜が用いられる。

【0018】

【作用】導電性高分子の導電性は十分大きくないので導電性高分子膜は高導電性の導電膜上に積層される。また導電膜は導電性高分子膜を電解重合で調製する際の電極として機能する。導電性高分子の電子注入層や発光層に対する電子注入性は良好であり保存安定性や成膜性また有機膜との密着性にも優れる。

【0019】

【実施例】次にこの発明の実施例を図面に基づいて説明する。本発明における導電性高分子膜については、適当なドーパントを添加した、体積抵抗率 $10^{-1} \sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲にある各種材料が適用可能である。具体的には、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリフラン、ポリカルバゾール、ポリチアジール、ポリチエニレン、ポリジベンゾチオフェンスルフィド、ポリ-p-フェニレン、ポリ-p-フェニレンビニレン、ポリ-p-フェニレンスルフィド、ポリアニリン等が挙げられる（ドーパントとしては、I₂、ClO₄、AsF₅等が一般的である）。

【0020】これらの導電性高分子の成膜方法は、各種の方法が試みられているが、薄膜形成が可能で、かつ成膜条件のコントロールが比較的容易であることから、電解重合法が一般的である。すなわち、適当な有機溶媒中に支持電解質と該高分子材料のモノマーを溶かし、正負両電極間に電圧を印加することにより、正極または負極上に成膜する方法である。したがって、電解重合法を適用する場合、前述した有機発光素子の支持基体となるガラス等の透明絶縁基板上に無機材料からなる導電膜を形成したものを電解重合高分子膜形成用電極として利用することが有効な方法である。

【0021】この様にして形成した導電性高分子膜は、安定でかつ、導電膜との密着性に優れているだけでなく、有機膜同志であることから、その上に形成した有機

膜との密着性にも優れている。

【0022】なお、上記導電性高分子の中で特にポリピロールは、体積抵抗率が比較的小さく（ $10^{-3}\Omega\cdot\text{cm}$ 程度）、電子注入性に優れ、成膜コントロールが容易であることが詳細な検討により見出せたので、以下ポリピロールを取り上げて、詳述する。

【0023】上述した様に、ポリピロール膜は電子注入性に優れているため、Au、Agその他の無機金属膜をコートしたガラス基板上に電解重合法にて成膜し電子注入電極とした後（この場合は該電子注入電極は透明電極でない）、有機膜、正孔注入電極（透明電極とする必要があるため、ITO、 SnO_2 を使用。）と順次形成した素子は、Mg系アロイを電子注入電極に用いた場合と同等の発光特性が得られる。また、該ポリピロール膜は可視光領域で極めて透過率が大きい（70～90%）、ITOまたは SnO_2 上に形成して電子注入電極として用いられれば、発光層からの発光を取り出すための透明電極として用いることができる。したがって、下地に用いる導電膜の選択により、単に電子注入電極機能を有する電極としても使用可能であるばかりでなく、発光層からの発光を取り出すための透明電極機能を兼ね備える

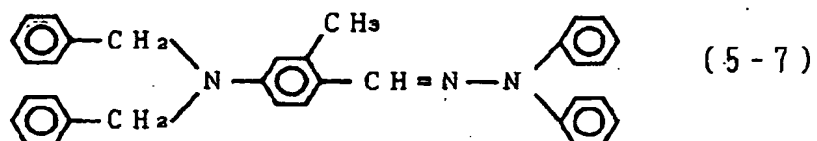
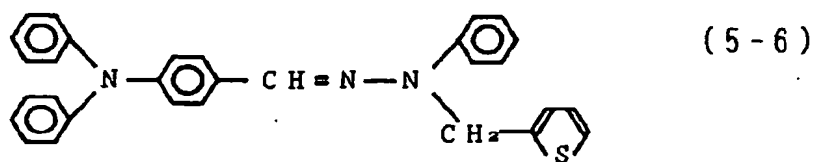
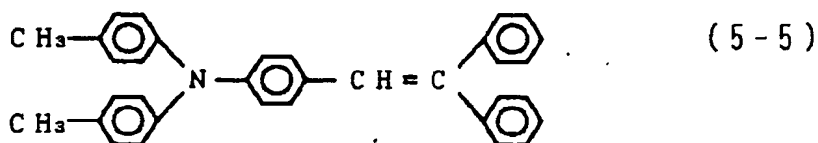
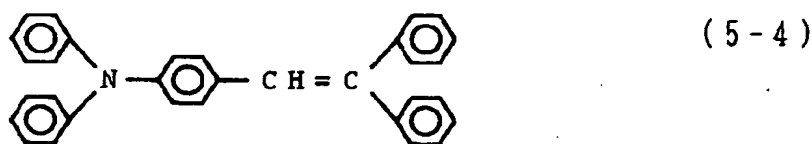
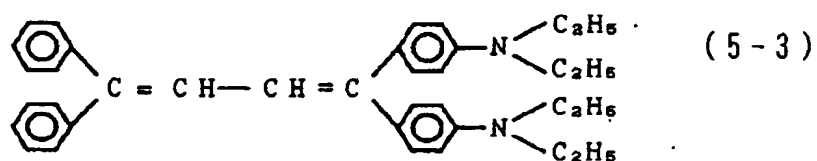
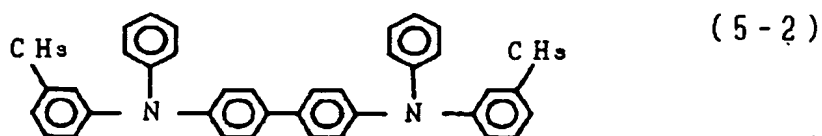
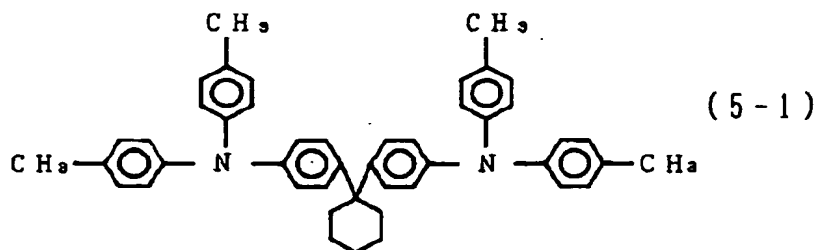
ことも可能である。さらには、該ポリピロール膜とITOの積層膜を電子注入電極とし、正孔注入電極にITOを適用することにより両面発光素子への応用も可能である。

【0024】なお、該ポリピロール膜の膜厚については、透明電極として用いる場合は、300～2000Å、好適には500～1000Åの範囲内であり、この範囲内であれば、可視光領域で70%以上の透過率を得ることができる。

【0025】ところで、有機発光素子の有機膜については、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法等が用いられているが、抵抗加熱法が一般的である。正孔注入物質としては、前記の1, 1'-ビス（4-N, N-ジトリアミノフェニル）シクロヘキサン等のジアミン系化合物、スチルベン系化合物、ヒドラゾン系化合物、ブタジエン系化合物が使われている。代表的な正孔注入物質が化学式（5-1）ないし化学式（5-7）に示される。良好な発光特性を得るための該正孔注入層の膜厚は、200～2000Å、好適には300～800Åである。

【0026】

【化1】



【0027】発光物質としては、前記トリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム等の金属キレート化合物や、ローダミン、クマリン等各種色素が使われている。代表的な発光物質が化学式（6-1）ないし化学式（6-7）に示される。良好な発光特性を得るための該発光層の膜厚は、200～2000 Å、好適には300～8

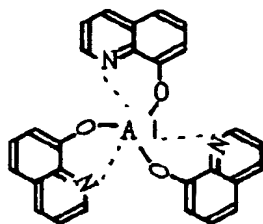
00 Åである。

【0028】電子注入物質としては、ペリレンテトラカルボン酸誘導体、オキサジアゾール化合物が使われている。代表的な電子注入物質が化学式（7-1）ないし化学式（7-3）に示される。良好な発光特性を得るための電子注入層の膜厚は、200～2000 Å、好適には

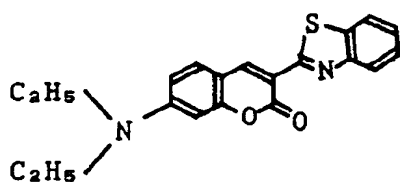
300~800Åである。

[0029]

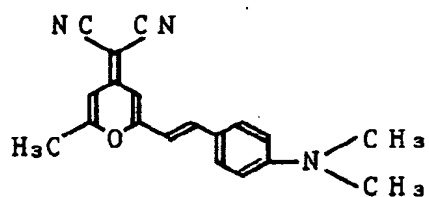
【化2】



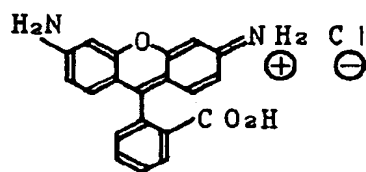
(6-1)



(6-2)



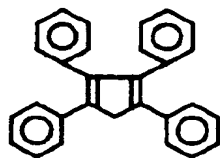
(6-3)



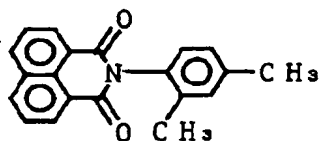
(6-4)

[0030]

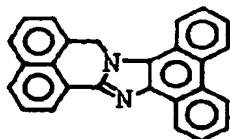
【化3】



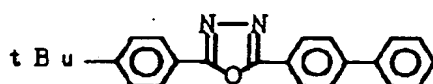
(6-5)



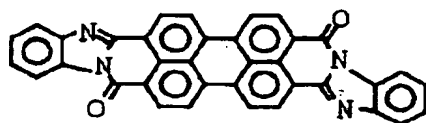
(6-6)



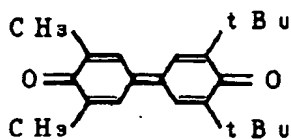
(6-7)



(7-1)



(7-2)



(7-3)

【0031】（実施例1）図1はこの発明の実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。絶縁性基板1上に抵抗加熱蒸着法によりAu電極2を1000Å厚に形成する。次に、Auをコートした絶縁性基板1を正極とし、支持電解質であるLiClO₄とピロールモノマーをアセトニトリル中に溶解せしめてなる電解液と負極とを用いて、両極間に電圧印加することにより、Au電極2上にポリピロール膜3を4000Å厚さに形成し、電子注入電極を得た。次に基板1を抵抗加熱蒸着装置内

にセットし、発光層4、正孔注入層5の順に成膜した。正孔注入層5には、前記化学式（5-1）を用い、ポート加熱温度200°Cで、2Å/秒の成膜速度で500Å厚さに形成した。発光層4には、前記化学式（6-1）を用い、ポート加熱温度300°Cで3Å/秒の成膜速度で500Å形成した。最後に、正孔注入性透明電極6としてITOを、電子ビーム蒸着法にて1500Å厚さに形成した。本実施例ではAu/ポリピロール積層膜は、単に電子注入電極としてのみ機能しており、発光

は図中の矢印で示したように上方から取り出す。

【0032】（実施例2）図2はこの発明の異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。絶縁性透明基板（ガラス）1A上に電子ビーム蒸着法によりITO膜2Aを1500Å厚さに形成する。次に、上記実施例1と同じ方法にて、ITO膜2A上にポリピロール膜3を800Å形成し、電子注入性透明電極とした。続いて上記実施例1と同一方法かつ同一条件にて、発光層4、正孔注入層5を順次設け、最後に正孔注入電極6BとしてAgを1000Å厚さに抵抗加熱蒸着法にて形成した。本実施例では、ITO／ポリピロール積層膜は、電子注入性透明電極であるため、発光は図中の矢印で示した様に、実施例1と反対に下方へ取り出す。

【0033】（実施例3）図3は、この発明のさらに異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。電子注入層8として、前記化学式（7-1）を用いた3層構造とした。したがって、絶縁性透明基板1A

（ガラス）上にITO膜2A、ポリピロール膜3、電子注入層8、発光層4、正孔注入層5、正孔注入電極6Bの順に形成したもので電子注入層8を加えたことが上記実施例2と異なる。なお電子注入層8は、発光層4や正孔注入層5と同様に抵抗加熱蒸着装置により、ポート加熱温度300°Cで2Å/秒の成膜速度で400Å厚さに形成した。

【0034】以上に示した各実施例における有機発光素子は、直流電圧印加により、緑色（発光中心波長：550nm）の均一な発光が得られた。また、発光特性は電子注入電極をMg／Agアロイ（混合比10：1）とし、透明電極でかつ正孔注入電極としてITOを適用した素子と比較し、ほぼ同一の結果が再現性良く得られた。

【0035】さらにAu／ポリピロール積層膜及びITO／ポリピロール積層膜はその上に形成した有機膜との密着性が非常に良好で、素子形成後、保存中に剥離等の現象は全く起こさず、安定であった。

【0036】（実施例4）図4はこの発明のさらに異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図である。本実施例は、該ITO／ポリピロール積層膜を使った応用例としての両面発光素子である。実施例2と同様にITO膜2Aを1500Å厚さに設けた絶縁性透明基板1A（ガラス）上にポリピロール膜3を800Å形成してなる電子注入性透明電極上に、順次、発光層4、正孔注入層5を形成し、最後に正孔注入電極6としてITO膜を1500Å厚さに形成した。

【0037】したがって、図中に矢印で示した様に、発光層からの発光は、上下両電極から取り出せることになり両面発光素子となる。以上、実施例4に示した有機薄

膜発光素子は、直流電圧印加により、緑色（発光中心波長：波長：550nm）の均一な発光が絶縁性透明基板1A（ガラス）側からも、正孔注入電極6からも得られた。また、発光輝度は両方向ともほぼ、同一であった。

【0038】

【発明の効果】正孔注入電極と電子注入電極からなる一対の電荷注入電極と、その間に挟まれた電荷注入層および発光層とを有し、電荷注入層は正孔注入層と電子注入層のうちの少なくとも正孔注入層からなり発光層に電荷を注入するものであり、発光層は有機物質からなり注入された電荷を再結合して所定の波長の発光を行うものであり、電荷注入電極は電荷を電荷注入層又は発光層に注入するものであり、この際電子注入電極は導電膜上に電子注入性の導電性高分子膜が積層されたものであるもので、高導電性の導電膜により電子注入電極の電気導性が保たれる上、電解重合法により電子注入電極の調製が容易になる。また導電性高分子の電子注入性は良好であり保存安定性、有機膜との密着性にも優れるため特性と信頼性に優れる有機薄膜発光素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図

【図2】この発明の異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図

【図3】この発明のさらに異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図

【図4】この発明のさらに異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図

【図5】従来の有機薄膜発光素子を示す断面図

【図6】従来の異なる有機薄膜発光素子を示す断面図

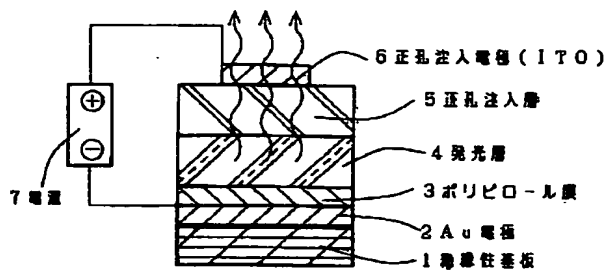
【図7】従来のさらに異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図

【図8】従来のさらに異なる実施例に係る有機薄膜発光素子を示す断面図

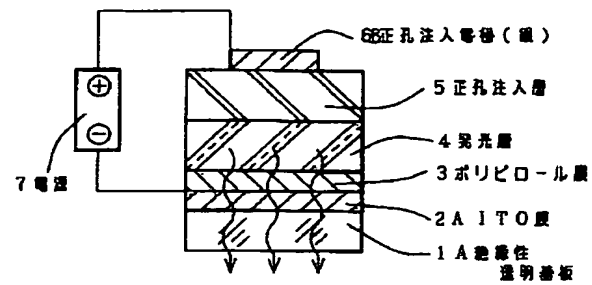
【符号の説明】

- 1 絶縁性基板
- 1A 絶縁性透明基板
- 2 Au電極
- 2A ITO膜
- 3 ポリピロール膜
- 4 発光層
- 5 正孔注入層
- 6 正孔注入電極
- 6B 正孔注入電極
- 7 電源
- 8 電子注入層
- 9 電子注入電極

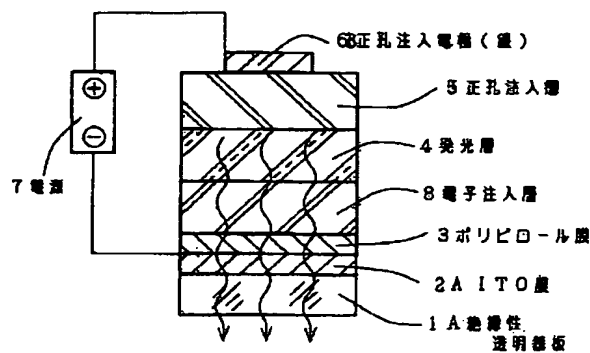
【図1】



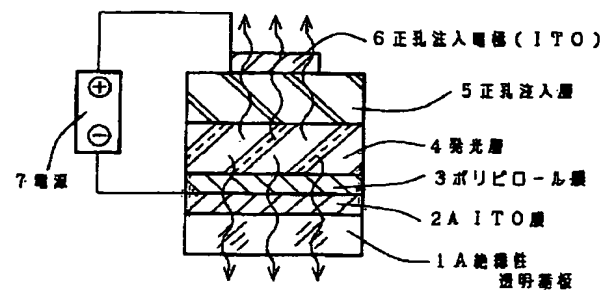
【図2】



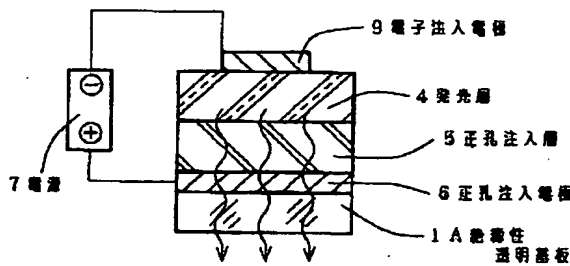
【図3】



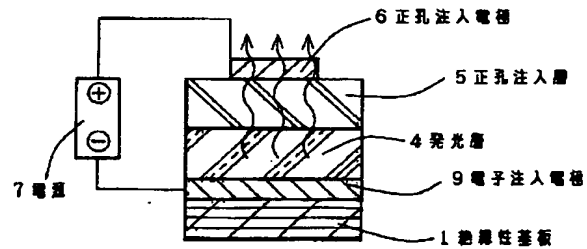
【図4】



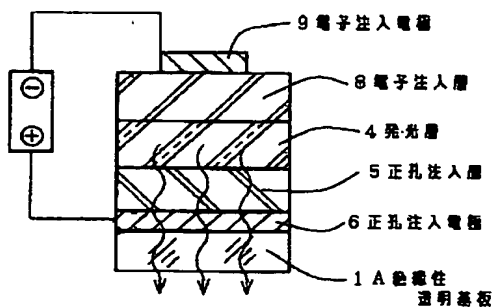
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

